

Житомирський державний університет імені Івана Франка

(повне найменування вищого навчального закладу)

фізико-математичний факультет

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

кафедра фізики

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

## Магістерська робота

Магістр

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Дослідження залежності коефіцієнта домішкового поглинання  
 $ZnP_2$  від температури»

Виконав: студент 6 курсу, групи 62

напряму підготовки (спеціальності)

8.04020301 Фізика\*

(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

Метлицький О.І.

(прізвище та ініціали)

Керівник Ткаченко О.К.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Рудніцький В.А.

(прізвище та ініціали)

Житомир - 2014 рік

## Зміст

1. Вступ .....	3
2. Основна частина.....	5
2.1 Загальні положення .....	5
2.1.1 Основи теорії енергетичних зон кристалів .....	5
2.2 Оптичні властивості монокристалів дифосфіду цинку .....	15
2.2.1 Спектр поглинання світла $\text{ZnP}_2$ .....	15
2.2.2 Власне поглинання світла $\text{ZnP}_2$ .....	18
2.2.3 Домішкове поглинання світла $\text{ZnP}_2$ .....	24
2.2.4 Краєве поглинання $\text{ZnP}_2$ .....	27
3. Практична частина дослідження .....	31
3.1 Загальні відомості про спектрограф ДФС-8 .....	31
3.2 Установка і юстировка джерела світла і освітлювальних систем для спектрографа ДФС-8 .....	34
3.3 Дослідження залежності коефіцієнта домішкового поглинання $\text{ZnP}_2$ від температури .....	39
4. Висновки .....	43
5. Список використаної літератури .....	44

## Вступ.

*Актуальність дослідження.* ХХІ століття - століття бурхливого розвитку усіх галузей господарства, науки, техніки, інформаційних технологій. Сучасний розвиток фізики твердого тіла характеризується все більш і більш поглибленим вивченням властивостей кристалів і їхньої енергетичної структури. Це викликано тим, що кристали, і особливо напівпровідникові, усе більш проникають у сучасну техніку і знаходять широке практичне застосування. Для застосування напівпровідників і їхнього використання в техніці особливо важливо точно знати їхню енергетичну структуру (енергетичний спектр), який в основному визначається їх поведінкою при прикладанні до них різного роду зовнішніх впливів.

Тут на перший план виступають оптичні методи вивчення твердих тіл, тому що для дослідження рівнів енергії в кристалах найбільш дієва і досконала виявилася оптика з її здатністю без сильного впливу на речовину, без руйнування її будови, одержувати надійні дані про її енергетичну структуру. Ця властивість оптики виступає особливо чітко, якщо згадати, що всі наші основні і глибокі знання про рівні енергії вільних атомів і молекул отримані головним чином на підставі вивчення їхнього оптичного і рентгенівського спектрів.

Немає сумніву, що і при вивченні енергетичної структури твердих тіл для виявлення основних явищ вирішальну роль повинно мати оптичне дослідження, як дуже диференційоване і при цьому не настільки чутливе, щоб картина ускладнювалася дією інших побічних заважаючих процесів, що протікають у кристалах. Електричні методи дослідження енергетичної структури твердих тіл через дуже велику чутливість до всякого роду побічних явищ, очевидно, менш придатні.

*Об'єктом дослідження* є напівпровідникові монокристали дифосфіду цинку ( $ZnP_2$ ).

*Предметом дослідження* є дослідження залежності коефіцієнта домішкового поглинання  $ZnP_2$  від температури.

*Мета і завдання дипломної роботи.*

1. Ознайомитися із загальними відомостями, що стосуються монокристалів та їх практичного застосуванні на сьогоднішній день.
2. Більш детально розглянути оптичні властивості дифосфіду цинку, особливу увагу приділивши крайовому поглинанню, спектру поглинання світла кристалів  $ZnP_2$ , домішковому поглинанню та власному поглинанню світла дифосфіду цинку.
3. Дослідження залежності коефіцієнта домішкового поглинання  $ZnP_2$  від температури в лабораторії університету.

## **2. Основна частина.**

### **2.1 Загальні положення.**

#### **2.1.1 Основи теорії енергетичних зон кристалів**

Кристалічними називають тверді тіла, фізичні властивості яких не однакові в різних напрямках, але збігаються в рівнобіжних напрямках.

Кристали характеризуються наявністю значних сил міжмолекулярної взаємодії і зберігають сталим не лише свій об'єм, а й форму. Правильна геометрична форма є істотною зовнішньою ознакою будь-якого кристала в природних умовах. Розглядаючи окремі кристали, можна переконатися, що вони обмежені плоскими, ніби шліфованими гранями у вигляді правильних багатокутників.

Сімейство кристалічних тіл складається з двох груп – монокристалів і полікристалів.

Широке застосування в сучасній фізиці і техніці дістали монокристали. Майже всі напівпровідникові прилади – це монокристали зі спеціально введеними домішками, які надають їм тих чи інших властивостей.

Анізотропія механічних властивостей монокристалів проявляється насамперед у тому, що їх міцність у різних напрямках різна. Монокристали легше руйнуються в одних напрямках, ніж в інших, і саме тому їх злами плоскі.

Залежність фізичних властивостей кристалів від напрямку і правильність їхніх геометричних форм давали підстави для припущення про впорядкованість частинок, які утворюють кристал.

Частинки, з яких складається кристал, при тепловому русі коливаються навколо положень рівноваги, які називають вузлами.

Вузол – це положення рівноваги частинки, яка входить до складу кристала, тобто точка. Відстань між вузлами умовно позначає відстань між центрами атомів і молекул.

Розрізняють чотири типи кристалів (і кристалічних решіток): іонні, атомні, металічні і молекулярні.

*Іонні кристали.* У вузлах решітки іонних кристалів знаходяться позитивно і негативно заряджені іони. Сили взаємодії між ними в основному електростатичні.

*Атомні кристали.* Їхні кристалічні решітки утворюються внаслідок щільної упаковки атомів, найчастіше однакових (під час взаємодії однакових атомів іони не утворюються). Атоми, що знаходяться у вузлах, зв'язані із своїми найближчими сусідами ковалентним зв'язком.

За умови ковалентного зв'язку електрони не переходять від одного атома до іншого (іони не утворюються), а виникає одна чи кілька спільних електронних пар.

*Молекулярні кристали.* У вузлах їх кристалічної решітки знаходяться молекули речовини, зв'язок між якими забезпечується силами молекулярної взаємодії.

*Металічні кристали.* У всіх вузлах решітки металічних кристалів розміщені позитивні іони металу. Між ними хаотично, подібно до молекул газу, рухаються електрони, які відокремилися від атомів під час кристалізації металу. Разом з тим і електрони утримуються іонами в її межах. Наявність вільних електронів у металі забезпечує добру електропровідність і теплопровідність цих речовин.

Кожна частинка в кристалі (молекула, атом чи іон) знаходиться в певному положенні рівноваги, в якому сили відштовхування і притягання з боку інших частинок, які утворюють кристал, однакові.

Спостерігати і безпосередньо вимірювати сили, які діють на окремі молекули, атоми чи іони, не можна.

Кристали певної речовини можуть мати різну форму, оскільки вона залежить від умов їх утворення.

**Цинк**(Zinkum) Zn - хімічний елемент II групи 4 - го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва (порядковий номер - 30; атомна маса - 65,38). Природний цинк складається з п'яти стабільних ізотопів, відомо дев'ять радіоактивних ізотопів. Цинк був відомий ще 2000

років тому, його використовували у вигляді сплавів спочатку в Індії (VII ст.) потім в Китаї (з XI ст.). В Європі почали виплавляти цинк в XVII ст. Металічний цинк вперше виділив Маргграф у 1776 році. Цинк досить поширений в природі, його вміст у земній корі  $1,5 \cdot 10^{-3}$  ваг. %. Головний мінерал цинк сфалерит (цинкова обманка),  $ZnS$ . Металічний цинк добувають піро- і гідрометалургійними способами з цинкової обманки. Цинк - сріблясто-білий (трохи синюватий) метал, температура плавлення якого дорівнює  $419,5^\circ C$ , на повітрі окислюється, покриваючись захисною плівкою. У сполуках цинк має ступінь окислення +2. в кислотах і лугах розчиняється з виділенням водню. Гідроксид цинку - сполука амфотерна, розчиняється в кислотах і лугах, з аміаком утворює комплексний іон  $(Zn(NH_3)_4)^{2+}$ . Цинк - сильний відновник, легко заміщує в розчинах  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Pb$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cd$  та інші елементи. На реакції заміщення цинком іона міді ґрунтується робота гальванічного елемента Даніеля. Цинк застосовують для оцинкування заліза, сталей, виробів, для виробництва різних сплавів, зокрема латуні, в гальванічних елементах. Для виділення кадмію, індію з розчинів їхніх солей та ін.

### **Підготовка зразків для оптичних досліджень.**

В основу методики обробки поверхонь напівпровідникових матеріалів покладено багатий досвід обробки скла й інших схожих матеріалів. Зі злитка напівпровідникового матеріалу алмазною пилкою або іншим способом випилюють зразок необхідної кристалографічної орієнтації і необхідних розмірів (звичайні розміри  $2 \times 5 \times 15$  мм<sup>3</sup>). Після грубого шліфування на 100 - 50- мікронному порошку карборунду і всебічних електричних досліджень з попереднім, якщо це буде потрібно, хімічним або іншим травленням поверхні зразок наклеюють піцеїном на підкладку (скляна пластинка  $2 \times 20 \times 40$  мм ) і одну з його площин ( $5 \times 15$  мм<sup>2</sup>) шліфують на крокусах, діаметр зерен яких дорівнює послідовно 20, 10 і 5 мкм. Остаточно шліфують на оптичній поверхні скляної пластини (можна використовувати для цієї мети фотопластинку).

Щоб уникнути подряпин усі порошки ретельно відмочують у воді від 5 хвилин до доби, зберігають у герметичних плексигласових бюксах і наносять на чисту поверхню шліфувальника кожен спеціальним пензликом. Зразок після чергового ступеня шліфування ретельно промивають у проточній (краще мильній) воді.

Для усунення «завалів» на краях площини зразка поруч з ним на підкладку наклеюють по кутах чотири (або більше) охоронних осколки того ж матеріалу (або матеріалу, близького по твердості, інакше через крупинки більш твердого матеріалу охоронних зразків узагалі не можна буде полірувати поверхню внутрішнього зразка). Полірувати можна як на обертовому, так і на нерухомому смоляному полірувальнику, що у розм'якшеному стані формують на площину скляною пластиною, змоченою водою. Сітка на полірувальнику повинна бути дрібною або відсутньою взагалі, тому що велика і глибока сітка при поліруванні дрібних зразків тендітного матеріалу може сколювати краї зразка.

Сполука смоли (зміст каніфолі і воску в ній) визначають твердістю матеріалу. Кремній полірують на твердому полірувальнику.

Ретельно відшліфовану поверхню навіть такого твердого кристала, як кремній, полірують до необхідної якості протягом декількох хвилин.

Якість площини полірованої поверхні оцінюють по інтерференційних смугах, що утвориться при накладенні на площину зразка еталонної скляної пластинки. Якість поверхні може бути визнано задовільною, якщо відстань між смугами зеленого світла дорівнює 3-4 мм. Оцінити якість поверхні можна також при уважному розгляді зображення відбитих предметів.

У деяких випадках поверхневий шар з механічними деформаціями, що виникають при поліруванні, впливає на структуру спектрів відбивання, тому після механічного полірування необхідно поверхню протравити хімічно або електролітично.

*Тонкі вільні зразки.* При дослідженні тонких зразків, наклеєних на масивні підкладки, важко уникнути механічної напруги, що виникає у



зразках при охолодженні або нагріванні за рахунок різних температурних коефіцієнтів розширення матеріалу досліджуваного зразка, підкладки і клею.

Тонкі зразки для досліджень прозорості й інших оптичних ефектів зручніше застосовувати вільними від підкладки. Після ретельного полірування однієї з поверхонь зразка і всебічний досліджень відбивання (при різних температурах, довжинах хвиль, кутах падіння, зовнішніх полях і т.д.) зразок повинен бути підготовлений до максимального стоншення. Для цього поліровану поверхню приклеюють до підкладки під тиском силою, що необхідна для видавлювання надлишків клею (піцеїн або інша сполука) з-під зразка. Велика товщина клею під зразком приведе до нерівномірних деформацій і неоднорідної товщини тонкого зразка.

Обидві поверхні шліфують до товщини 500 - 700 *мкм* на порошку з діаметром зерен 50 — 100 *мкм*, потім при шліфуванні на порошку 20 *мкм* товщину поверхні доводять до 100 *мкм*. Тиск на зразок у процесі шліфування залежить від матеріалу. Подальше зменшення товщини оптичної поверхні зразка до 50—40 *мкм* робиться порошком 10-5 *мкм*, тиск при цьому не перевищує декількох грамів. Нарешті, зразок ставлять на трохи опуклий полірувальник і повільними круговими рухами доводять до необхідної товщини. Остання операція найбільш трудомістка, вона триває іноді кілька годин.

Паралельність граней і товщину зразка контролюють безупинно на всіх стадіях обробки: при товщині більш 100 *мкм* — індикатором-мікрометром (ціна поділки 10 *мкм*), менше 100 *мкм* — оптико-механічним індикатором (ціна поділки 1 *мкм*). При оцінці товщини необхідно враховувати шар клею між зразком і підкладкою. Коли зразок знято з підкладки, остаточно вимірюють його товщину.

Щоб зняти зразок, підкладку зі зразком розігрівають до температури вище температури плавлення клею; на підкладку наносять краплю клею, що під впливом сил змочування проникає під зразок. Після того як зразок спливає на поверхню краплі клею, підкладку зі зразком охолоджують,

помішують у розчинник (ацетон), і зразок звільняється від підкладки.

Якщо площа підготовленого тонкого зразка велика (2-3 см), то зразки  $3 \times 15 \text{ мм}^2$  можна викроювати вістрям скальпеля перед зняттям зразка з підкладки. Краї при цьому виходять нерівні, але робоча поверхня не порушується.

Щоб зручніше було користуватись тонким (10-50 мкм) зразком, його доцільно вводити (у розчиннику) у конверт з алюмінієвої фольги товщиною 100 мкм з вікнами (для проходження променів), розміри яких визначаються площею зразка. У цьому конверті зразок лежить вільно, тому деформаціям при нагріванні й охолодженні з боку підкладки не піддається.

Вимірювання товщини тонких вільних зразків напівпровідникових матеріалів — складна задача. Якщо товщина зразка 10 мкм і менше, то застосовувати оптико-механічний індикатор не можна, навіть для такого міцного матеріалу, як кремній, оскільки шток індикатора притискає зразок до столика із силою, що руйнує зразок.

Найбільш часто використовують оптичний метод, що дозволяє знімати спектр прозорості і по інтерференційних максимумах обчислювати товщину зразка, коефіцієнт заломлення якого визначався за даними відбивання. Цей спосіб найбільш зручний, однак його важко застосувати до малопрозорих або неплоскопаралельних зразків. Зразок іноді спеціально роблять трохи клинчастим для вимірів прозорості й особливо ефекту Фарадея, коли інтерференція утрудняє обробку експериментальних результатів.

Товщина вільних зразків може бути виміряна за  $\gamma$ -променевим методом.

### **Основні способи визначення якості $\text{ZnP}_2$**

*Візуальний огляд.* Відбраковують частини злитка, що мають неправильну форму, менший діаметр.

*Селективне травлення.* Проводять у хвостовій частині кристалічного злитка для виявлення дислокацій. Використовують травитель Сиртла, що складається з 49% HF і 5 М хромової кислоти, змішаної в пропорції 1:1.

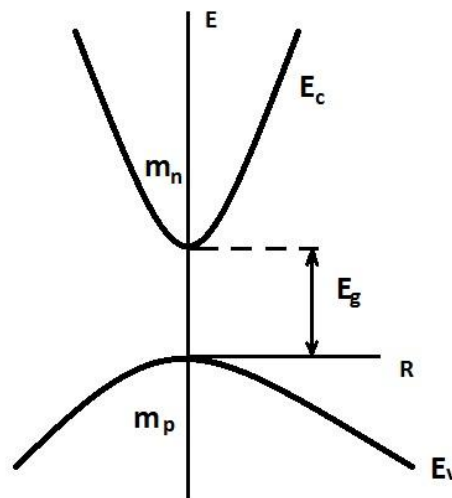
*Ультразвуковий метод* - для виявлення мікротріщин.

*Чотирьохзондовий метод* - для визначення питомого опору германію (концентрації домішок). При цьому контролюються сталість притиску електродів-зондів і температура кристала.

*Вимір часу життя неосновних носіїв* – для визначення концентрації домішок важких елементів.

### **Структура енергетичних зон кристалів.**

Теоретико-груповий аналіз кристалічної решітки дозволяє одержати основні відомості про положення енергетичних рівнів у різних точках зони Бриллюена. Ці відомості звичайно уточнюються різноманітними експериментальними методами, включаючи оптичні. Для зручності розуміння результатів оптичних досліджень розглянемо енергетичну структуру напівпровідникових матеріалів.



**Мал. 1. Залежність енергії від хвильового вектора в зонах провідності і валентної зони найпростішого типу.**

Найпростіша зонна структура схематично показана на мал. 1. Вона являє собою сферичні невиродженізоенергетичні поверхні для електронів і дірок із квадратичним законом дисперсії. Аналітично така енергетична структура може бути виражена рівнянням

$$\left(E - \frac{\hbar^2 * k^2}{2 * m_n}\right) * \left(E + E_g + \frac{\hbar^2 * k^2}{2 * m_p}\right) = 0$$

корені якого

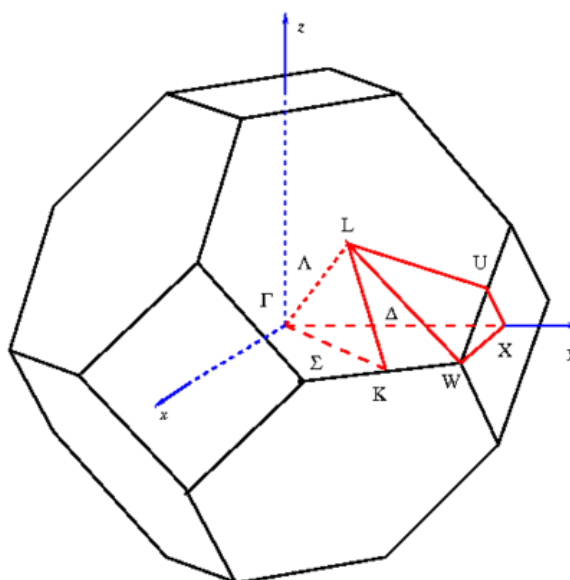
$$E_c = \frac{\hbar^2 * k^2}{2 * m_n}; E_v = -E_g - \frac{\hbar^2 * k^2}{2 * m_p}$$

являють собою закони дисперсії (залежність енергії  $E$  від хвильового числа  $k$ ) у зоні провідності й у валентній зоні, причому тут за нуль енергії прийнята енергія дна зони провідності. Величини  $m_n$  і  $m_p$  - ефективні маси носіїв у зонах провідності і валентної. У таких зонах  $m_n$  і  $m_p$  є величинами постійними, що не залежать від енергії, тобто від концентрації електронів або дірок.

У реальних кристалах навіть кубічної сингонії ізоенергетичні поверхні зони провідності і валентної зони в загальному випадку не є сферичними і простими. Звичайно зони складаються з декількох віток, що відповідають хвильовим функціям ізольованих атомів, з яких утворюється решітка, причому їхня конфігурація може бути досить складною.

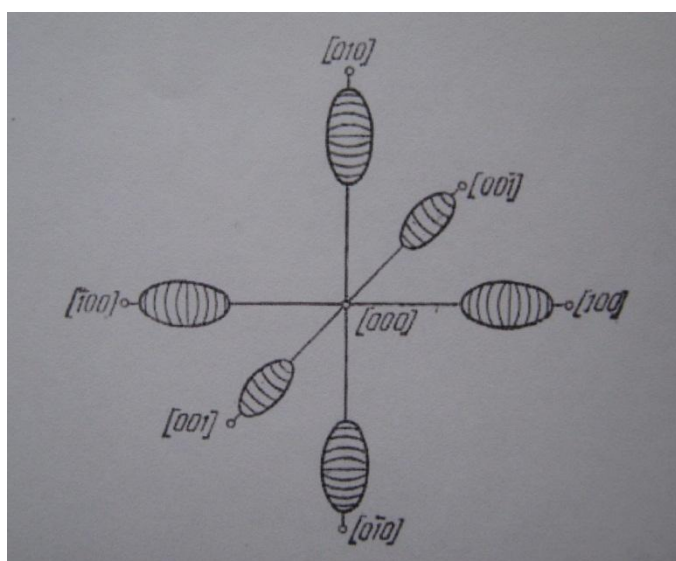
Атоми кремнію кристалізуються в решітку типу алмаза, що являє собою дві кубічні гранецентровані решітки, вбудовані одна в одну так, що одна відносно іншої зміщена в напрямку об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Таким чином, решітка кремнію не є простою гранецентрованою решіткою, а містить в елементарному осередку два атоми.

Оскільки для гранецентрованої решітки зворотня решітка є кубічною об'ємноцентрованою, то перша зона Бриллюена є чотирнадцятигранником, зображеним на мал. 2.



**Мал.2**

Буквами позначені деякі особливі точки на осях більш високої симетрії. Латинськими буквами відзначені точки на краю зони Бриллюена, грецькими — усередині зони.



**Мал. 3. Ізоенергетичні поверхні зони провідності кремнію.**

На малюнку 3 показані еліпсоїди ізоенергетичних поверхонь зони провідності цинку. Вони розміщені вздовж головних осей симетрії кубічної решітки  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$ , причому еліпсоїди повністю вписані в зону Бриллюена, тому абсолютних мінімумів зони провідності шість (число еліпсоїдів). Вони розміщені в напрямку  $[100]$  між точками  $\Delta$  та  $X$ (мал. 2).

Залежність енергії від хвильового числа поблизу абсолютного мінімуму у випадку, коли координатні осі співпадають з напрямком головних осей еліпсоїдів мас для напівпровідників, можна записати як

$$E(k) = \frac{h^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_l} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{m_t} \right)$$

де  $m_l$  і  $m_t$  – поздовжня і поперечна складові еліпсоїда мас.

## 2.2 Оптичні властивості монокристалів цинку

### 2.2.1 Спектр поглинання світла $ZnP_2$

Світло, потрапляючи у тверде тіло, вступає з ним у взаємодію, пов'язану з обміном енергією. Позначимо через  $I$  інтенсивність світла, тобто кількість світлової енергії, що проходить в одиниці часу через нормальний одиничний переріз. Коефіцієнт відбивання  $R$  визначає частку енергії, що відбивається на границі тіла:

$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

Залежність коефіцієнта відбивання від частоти  $R(\omega)$  або довжини хвилі  $R(\lambda)$  називають спектром відбивання. Світло, що потрапило у тверде тіло, поглинається ним відповідно до закону Бугера-Ламберта:

$$I(x) = I_0(1 - R) * e^{-\alpha x}$$

де  $x$  - відстань від границі тіла до даної точки уздовж променя, а називають коефіцієнтом поглинання, зворотня до нього величина чисельно дорівнює товщині шару, по проходженні через який інтенсивність світла зменшується в  $e$  раз. Залежність коефіцієнта поглинання від частоти  $\alpha(\omega)$  або довжини хвилі  $\alpha(\lambda)$  називають спектром поглинання тіла. Замість коефіцієнта поглинання іноді розглядають показник поглинання  $n\chi$  пов'язаний з коефіцієнтом поглинання співвідношенням

$$\alpha = \frac{4\pi n\chi}{\lambda}$$

Електромагнітна теорія світла показує, що коефіцієнт відбивання при нормальному падінні виражається через показники заломлення і поглинання:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 \chi^2}{(n+1)^2 + n^2 \chi^2} = \frac{(n-1)^2 + \alpha^2 \frac{\lambda^2}{16\pi^2}}{(n+1)^2 + \alpha^2 \frac{\lambda^2}{16\pi^2}} \quad (1)$$

Важливою особливістю виразу (1) є залежність коефіцієнта відбивання  $R$  від коефіцієнта поглинання: з ростом поглинання росте і

відбивання;  $R \approx 1$  при  $\chi \gg 1$ , тобто відбувається майже повне відбивання падаючого світла. Цим пояснюється сильне відбивання світла металами. Таким чином, якщо в деякій області спектра речовина сильно поглинає, то вона і сильно відбиває світло в тій же області. Але з (4) видно, що відбивання має місце і під час відсутності поглинання;  $R \neq 0$  при  $\alpha = 0$ :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \text{ (нормальне падіння)}$$

Величина  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання  $\frac{\lambda^2}{16\pi^2}$  - імовірність поглинання фотона на відстані в одиницю довжини. Ефективний переріз  $\sigma$  залежить від енергії фотона і природи поглинаючих центрів. Якщо в напівпровіднику існують поглинаючі центри  $N_i$  - різної природи, що характеризуються своїм ефективним перерізом  $\sigma_i(\omega)$ , то  $\alpha_i(\omega) = \sigma_i(\omega)N_i$

Повний коефіцієнт поглинання  $\alpha$  є сума парціальних коефіцієнтів поглинання (імовірності незалежних процесів складаються):

$$\alpha = \sum_i \alpha_i(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega)N_i = \alpha(\omega)$$

Таким чином, повний спектр поглинання складається зі спектрів поглинання різних поглинаючих центрів.

Щоб обчислити  $\alpha(\omega)$  необхідно врахувати закони збереження енергії й імпульсу. Однак, не обчислюючи зазначених величин, можна оцінити  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  може бути грубо оцінена з наступних простих міркувань: при поглинанні фотона атомом основної речовини і дефектами величину ефективного перетину поглинання можна вважати рівною площі геометричного перерізу атома або дефекту для тих частот, що забезпечують виконання закону збереження енергії. Покладемо  $\sigma = (10^{-16} - 10^{-17}) \text{ см}^2$ .

Якщо поглинають атоми основної речовини, то  $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$  і  $\alpha \approx (10^{-16} - 10^{-17}) 10^{22} = (10 - 10^6) \text{ см}^{-1}$ . Приймавши цю оцінку, для атомів основної речовини, тобто тих, що мають енергію не менше ширини забороненої зони:  $\hbar\omega \geq \Delta E_0$ , одержимо величину  $I_{\text{фот}} \approx (10^{-5} - 10^{-6}) \text{ см} = (0,1 - 0,01) \text{ мкм}$ . Незважаючи на грубість оцінки для  $\alpha$ , одержуємо



правильний порядок коефіцієнта поглинання атомами основної речовини. Таке поглинання називають власним, або фундаментальним.

Якщо відбувається поглинання світла дефектами (вакансією, домішковими атомами), то їх поглинання повинно складати таку ж долю від власного поглинання, яку складає концентрація дефектів від концентрації основної речовини.

Розглянемо основні види поглинання в напівпровідниках.

1. Власне, або фундаментальне, поглинання світла призводить до переходу електрона зі зв'язаного стану у вільний, тобто з валентної зони в зону провідності. Власне поглинання можливе за умови, що  $\hbar\omega \geq \Delta E_0$ . Воно спостерігається у видимій і ближній інфрачервоній областях у залежності від ширини забороненої зони.

2. Домішкове поглинання викликане іонізацією атомів домішки, тобто переходом електронів атома домішки в зону провідності, або з валентної зони на рівні домішки.

3. Поглинання вільними носіями заряду зумовлене їхнім рухом під дією електричних полів світлової хвилі. На прискорення вільних носіїв заряду хвиля віддає частину своєї енергії, що приводить до її ослаблення.

4. Світлова хвиля вступає у взаємодію з коливаннями решітки, змінюючи число оптичних фононів. Це поглинання називається поглинанням решіткою.

З перерахованих видів поглинання впливає, що спектр поглинання залежить від усіх зовнішніх впливів, здатних змінити стан атомів основної речовини, дефектів, коливання решітки. Тому на спектр поглинання повинні впливати температура, ступінь легування, тиск, магнітні й електричні поля, опромінення частинками.

### 2.2.2 Власне поглинання світла $ZnP_2$

Для опису власного поглинання світла скористаємося теорією збуджень. Як збудження ми візьмемо енергію електрона в полі світлової хвилі, яку можна характеризувати напруженістю  $E$  електричного поля й індукцією  $B$  магнітного поля. Замість двох величин зручно увести векторний потенціал  $A(z, t)$ , що дозволяє виразити через нього  $E$  і  $B$  (у системі Гауса):

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}; B = \text{rot} A.$$

Гамільтоніан електрона в кристалі, що знаходиться в полі випромінювання, у наближенні ефективної маси

$$H = \frac{(p - \frac{e}{c} A)^2}{2m^*} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + \frac{i\hbar e}{m^* c} (A \nabla) + \frac{i\hbar e}{2m^* c} \text{div} A + \frac{e^2 A^2}{2m^* c^2} \quad (2)$$

Якщо обмежитися слабкими світловими потоками, які можна одержати від звичайних джерел світла, то останній член, пропорційний  $A^2$ , у порівнянні з лінійним можна відкинути. Враховуючи, що вектор-потенціал повинен задовольняти умову Лоренца  $\text{div} A = 0$  виділимо в (2) оператор збудження

$$W = \frac{i\hbar e}{m^* c} (A \nabla) = -\frac{e}{c} \left( A - \frac{i\hbar \nabla}{m^*} \right) = -\frac{1}{c} (A_j),$$

де  $j$  – оператор густини струму:

$$j = ev = -\frac{i\hbar e}{m^*} \nabla$$

Таким чином, оператор Гамільтона для електронів напівпровідника, що знаходиться у світловому полі, має вигляд

$$H = H_0 + W = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + W$$

Розглянемо деякий стан у валентній зоні з енергією  $E_1(k_1)$ , йому відповідає хвильова функція

$$\Psi_{1k_1}(r, t) = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{i(k_1 r)} e^{-i \frac{E_1(k_1) t}{\hbar}}$$

Візьмемо деякий стан у зоні провідності з енергією  $E_1(k_1)$  і хвильовою функцією

$$\Psi_{2k_2}(r, t) = \frac{1}{L^2} e^{i(k_2 r)} e^{-i \frac{E_2(k_2) t}{\hbar}}$$

Щоб обчислити ймовірність переходу, необхідно задати збудження  $W = W(r, t)$ . Вектор-потенціал візьмемо у вигляді плоскої хвилі:

$$A(r, t) = A_0 e^{i[\omega t - (gr)]}$$

для оператора збурення маємо

$$W = \frac{i\hbar e}{m^* c} (A \nabla) = \frac{i\hbar e}{m^* c} e^{i[\omega t - (gr)]} (A_0 \nabla)$$

Обчислимо матричний елемент  $W$  за допомогою хвильових функцій  $\Psi_{1k_1}(r, t)$ ,  $\Psi_{2k_2}(r, t)$

$$\int_{L^3} \Psi_{1k_1}^*(r, t) W(r, t) \Psi_{2k_2}(r, t) d\tau = - \frac{e\hbar}{m^* c} (A_0 k_2) e^{\frac{i}{\hbar} [E_1(k_1) - E_2(k_2) + \hbar\omega] t} \sigma_{k_1 + gk_2} \quad (3)$$

Вираз (3) показує, що матричний елемент відмінний від нуля тільки в тому випадку, коли  $k_1 + g = k_2$  або  $P_2 = P_1 + \hbar g$  тобто при поглинанні світла повинен виконуватися закон збереження квазіімпульсу: квазіімпульс кінцевого стану дорівнює векторній сумі квазіімпульсу початкового стану й імпульсу фотона. Якщо  $k_1 = 0$ , то  $k_2 = g$ . Але такі переходи неможливі, оскільки в цьому випадку  $(A_0 k_2) = A_0 g$  (умова поперечності світлових хвиль). Квазіімпульс електронів з тепловою енергією має величину  $P = \sqrt{2m^* kT}$ , так як при  $T = 300 \text{ K}$  і при  $m^* = 10^{-27} \text{ г}$  маємо  $P \approx 10^{-20} \text{ г} \cdot \frac{\text{см}}{\text{с}}$  і  $k \approx 10^7 \text{ см}^{-1}$  то знехтуємо величиною  $\hbar g$  порівняно з  $P_1$ , тоді

$$P_2 = P_1; k_2 = k_1 \quad (4)$$

Переходи з валентної зони в зону провідності в відповідності з (4) - збереженням хвильового вектора електрона - називаються прямими або вертикальними. Електрон, поглинувши фотон, переходить із деякої точки зони Брилюєнна валентної зони в еквівалентну точку зони Брилюєнна зони

провідності. Припускаючи, що закони збереження енергії і квазіімпульсу виконуються і виразивши ймовірність переходу електрона через число фотонів, що проходять через напівпровідник, можна отримати формулу для коефіцієнта поглинання:

$$\alpha = \frac{\hbar^2 e^2 n}{\pi^4 c \omega m_p^{*2}} \frac{4\pi}{3} \frac{1}{2} \left( \frac{2m_{np}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} (\hbar\omega - \Delta E_0)^{\frac{3}{2}} = A(\hbar\omega - \Delta E_0),$$

$$\text{де } A = \frac{2}{3\pi^3} \frac{e^2}{c \hbar^3 \omega} \frac{(2m_{np}^*)^{\frac{5}{2}}}{m_p^{*2} n} \quad (5)$$

Вираз (5) показує, що при вертикальних переходах в областях малих  $(\hbar\omega - \Delta E_0)$  коефіцієнт поглинання пропорційний  $(\hbar\omega - \Delta E_0)^{\frac{3}{2}}$ . Якщо  $\hbar\omega < \Delta E_0$ , то  $\alpha = 0$  - власне поглинання має різку границю зі сторони малих частот. Границя власного поглинання визначається шириною забороненої зони для вертикальних переходів:

$$\omega_{\text{гр}} = \frac{\Delta E_0}{\hbar}; \quad \lambda_{\text{гр}} = \frac{\hbar c}{\Delta E_0}$$

Якщо виразити ширину забороненої зони в  $eB$ , то границю власного поглинання можна вирахувати з співвідношення:

$$\lambda_{\text{гр}} = \frac{1,24}{\Delta E_0} (eB)$$

Вираз (5) справедливий тільки при переході в напівпровідниках зі сферичною поверхнею енергії і екстремумами, що лежать в одній точці.

Розглянемо тепер періодичне поле кристала. Гамільтоніан електрона може бути записаний у вигляді:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(r) + \frac{i\hbar e}{m_0 c} (A \nabla) = \hat{H} + \hat{W}$$

де для оператора збурення маємо:

$$\hat{W} = \frac{i\hbar e}{m_0 c} (A \nabla) = -\frac{e A_0 e^{i[\omega t - (gr)]}}{m_0 c} (\alpha_0 \hat{p})$$

В цьому виразі для збурення використовується маса вільного електрона  $m_0$  замість ефективної маси, також для зручності введено одиничний вектор  $\alpha_0$ , що визначає поляризацію хвилі.

Можна записати для ймовірності переходу

$$\omega(k_1, k_2) = \frac{2\pi e^2 A_0^2}{\hbar m_0^2 c^2} |P_{nn'}(k_2)|^2 \delta_{k_1 k_2} \delta[E(k_1) - E(k_2) + \hbar\omega]$$

$$\text{де } P_{nn'}(k_2) = \int \varphi_{nk_2}^* (a^0, -i\hbar\nabla + \hbar k_2) \varphi_{n'k_2} d\tau$$

Враховуючи все вище викладене можна отримати формулу для коефіцієнта поглинання

$$\alpha = \frac{e^2}{cm_0^2 \pi^4 n \omega} \int |P_{nn'}(k_2)|^2 \delta[E(k_1) - E(k_2) + \hbar\omega] d\tau_{k_2}$$

Переходи називають дозволеними, якщо  $P_{nn'}(0) \neq 0$ . Для них маємо:

$$\alpha = \frac{e^2 |P_{nn'}(0)|^2}{cm_0^2 \pi^4 n \omega} \int \delta[E_1(k_1) - E_2(k_2) + \hbar\omega] d\tau_{k_2}$$

Якщо врахувати, що

$$\int \delta[E_1(k_1) - E_2(k_2) + \hbar\omega] d\tau_{k_2} = 2\pi \left( \frac{2m_{np}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - \Delta E_0)^{\frac{1}{2}}$$

то

$$\alpha = \frac{e^2 |P_{nn'}(0)|^2}{cm_0^2 \pi^4 n \omega} 2\pi \left( \frac{2m_{np}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - \Delta E_0)^{\frac{1}{2}} = B(\hbar\omega - \Delta E_0)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Якщо  $P_{nn'}(0) = 0$ , то переходи називаються забороненими.

Для  $\alpha$  отримаємо аналогічний вираз лише з іншими значеннями констант.

Оцінимо відношення коефіцієнтів поглинання при забороненому і дозволеному переходах:

$$\frac{\alpha_z}{\alpha_d} = \frac{A}{B} (\hbar\omega - \Delta E_0) = \frac{(2m_{np}^*)m_0^2(\hbar\omega - \Delta E_0)}{3m_p^{*2}|P_{nn'}(0)|^2}$$

Як бачимо, при будь-якому кінцевому значенні  $|P_{nn'}(0)|^2$  форма краю власного поглинання визначається дозволеними переходами. Але з ростом енергії  $(\hbar\omega - \Delta E_0)$  вклад заборонених переходів зростає.

Можлива ситуація коли перехід електрона відбувається через проміжний стан, в якому відбувається перетворення довгохвильового фонона в короткохвильовий. Іншими словами, перехід електрона із зони провідності в валентну зону відбувається за рахунок енергії фотона, зміни ж імпульсу електрона компенсуються решіткою (фононом). Такі переходи називаються непрямыми.

Вираз для коефіцієнта поглинання при цих переходах має такий вигляд:

$$\alpha(\omega) \approx \left\{ \frac{(\hbar\omega - \Delta E_0^T + \hbar\omega_{\text{фон}})^2}{e^{\frac{\hbar\omega_{\text{фон}}}{kT}} - 1} + \frac{(\hbar\omega - \Delta E_0^T - \hbar\omega_{\text{фон}})^2}{1 - e^{\frac{\hbar\omega_{\text{фон}}}{kT}}} \right\}$$

Перший член описує процес поглинання світла з поглинанням фононів, інший - процес поглинання фотона з випусканням фонона. Ймовірність випускання фонона рівна ймовірності того, що даний коливальний стан не є збудженим. Для заборонених непрямих переходів показник степеня повинен бути на одиницю більшим в порівнянні з непрямыми дозволеними переходами, тобто  $\alpha(\omega) \approx (\hbar\omega - \Delta E_0^T \pm \hbar\omega_{\text{фон}})^3$

Порівняємо коефіцієнти поглинання світла в результаті прямих і непрямих переходів. Прямий перехід визначається ймовірністю зустрічі двох частинок — електрона і фотона. При непрямих переходах повинні зустрітися три частинки - електрон, фотон і фонон. Але це означає, що непрямі переходи є процесами менш ймовірними, ніж прямі, через це коефіцієнт

поглинання світла при прямих переходах повинен досягати більших величин, ніж для непрямих переходів.

Одним із перших об'єктів експериментальних досліджень поглинання за рахунок непрямих міжзонних переходів був цинк, оскільки, по-перше, були отримані досить чисті кристали, по-друге, зонна структура вже була розрахована і мала необхідні особливості, тобто абсолютні мінімуми зон були значно зміщені в просторі хвильового вектора зони Бриллюена.

Однак, у реальному кристалі спектр складається не з одного типу коливань, тому слід очікувати більш складну структуру поглинання на непрямих переходах.

Встановлено, що спектр складається більш ніж із двох прямолінійних ділянок. При охолодженні кристала довгохвильове поглинання зменшується і при низьких температурах частина ділянок зникає.

Для пояснення цього складного (східчастого) спектра необхідно допустити, що, крім непрямих міжзонних переходів, у поглинанні бере участь якийсь інший механізм. Виявилося, що цим додатковим механізмом є поглинання на непрямих екситонах.

З аналізу прямолінійних ділянок спектрів були отримані енергії фононів в еквівалентних температурах 90 і 320 °К. Крім того, були отримані значення енергії для двох інших фононів, 350 і 420 °К, що менш достовірні, тому що при високих температурах спектр розмивається через внесок поглинання на вільних носіях, а при низьких температурах ділянки спектра, пов'язані з цими фононами, мають мале поглинання.

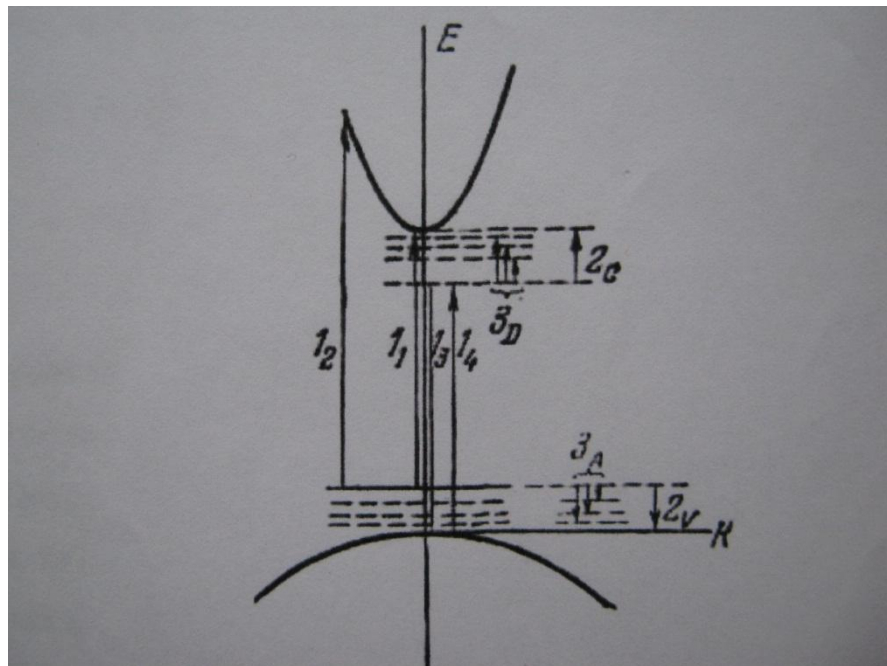
Фонони з енергіями 90 і 320 °К відповідають поперечній і поздовжній віткам акустичних коливань решітки кремнію, добре погоджуються з даними нейтронографічного аналізу спектра коливань кремнію.

### 2.2.3 Домішкове поглинання $ZnP_2$

До цих пір розглядалися механізми поглинання в ідеальних кристалічних решітках, тобто решітках без сторонніх домішкових атомів, неоднорідностей, дефектів і т.д. У реальному кристалі завжди існує деяка кількість тих або інших порушень ідеальності, що утворюють у забороненій зоні локальні рівні, якщо концентрація центрів невелика. Оптичні переходи електронів між цими рівнями і зонами приводять до виникнення домішкового поглинання, що займає область частот поблизу  $\omega_g$  або далеко від неї в залежності від того, який перехід домішка — зона має місце.

Якщо мілкий домішковий рівень (тобто рівень, що лежить поблизу краю однієї з зон) нейтральний, то під дією кванта випромінювання  $h\omega \geq E_j$  електрон з валентної зони буде закинутий на акцепторний рівень або електрон з донорного рівня буде закинутий у зону провідності. Такі переходи супроводжуються поглинанням в області частот між  $\omega_i$  і  $\omega_g$ . Тут поглинання росте зі зменшенням частоти, а потім різко обривається при частоті  $\omega = \omega_i$ .

В області  $\omega < \omega_i$  при досить глибокому охолодженні кристала спостерігаються вузькі смуги, пов'язані з переходами електронів між основним і збудженими станами нейтрального атома домішки.



Мал. 4



У тому випадку, коли мілкий рівень іонізований, в області частот  $\omega \leq \omega_i$  виникають смуги поглинання, викликані переходами електронів з валентної зони на рівні іонізованих донорів поблизу дна зони провідності або з рівнів іонізованих акцепторів поблизу межі валентної зони в зону провідності.

На мал. 4 стрілками показані три групи переходів. Цифрами  $1_1$  і  $1_2$  відзначені переходи електронів з рівня іонізованого акцептора в зону провідності, цифрами  $1_3$  і  $1_4$  - переходи з валентної зони на рівень іонізованого донора. Енергія цих переходів  $\hbar\omega_1$  близька до ширини забороненої зони, тому що за умовою  $E_A \approx E_d \ll E_g$  отже, смуги поглинання, пов'язані з цими переходами, утворюють у довгохвильовій частині краю основного поглинання «хвіст» або сходінку.

Цифрами  $2_C$  і  $2_V$  відзначені оптичні переходи електронів ( $2_C$ ) або дірок ( $2_V$ ) у зону провідності або валентну зону з рівнів нейтральних атомів донора або акцептора відповідно. Енергія цих переходів  $\hbar\omega_2 \ll E_g$ .

Серії стрілок  $3_D$  і  $3_A$  ілюструють оптичні переходи електронів чи дірок між основним чи збудженим станом нейтрального атома донора ч акцептора відповідно. Область енергії, де ці переходи спостерігаються,  $\hbar\omega_3 < |E_D|$  або  $|E_A|$ .  $|E_D|, |E_A|$  – відраховуються від краю ближньої зони.

В області енергій  $\hbar\omega \leq E_g$  кількісно спектр поглинання, пов'язаного з переходами  $E_A \rightarrow E_C$  описується формулою

$$\alpha = \frac{AN_A}{1 + \exp\left[\frac{E_A - E_F}{kT}\right]} \frac{(\hbar\omega - E_g + E_A)^{\frac{1}{2}}}{\hbar\omega}$$

яка справедлива для випадку простого воднеподібного акцептора і параболічної зони провідності при  $m_p \gg m_n$  і розташуванні рівня Фермі  $E_F$  в околі  $E_A$ . Оскільки переходи домішка – зона супроводжуються невеликим поглинанням, то вони істотного внеску в діелектричну проникність не вносять і не виявляються в спектрах відбивання. У кремнії де концентрація

домішок може бути отримана гранично низькою, ці переходи не виявляються.

Область енергій  $\hbar\omega \ll E_g$ . Для дрібних нейтральних домішкових центрів радіус орбіти електрона (для донора) або дірки (для акцептора) поширюється на декілька постійних решітки, і збудження можна передати кулонівським потенціалом зарядженого центра, що знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю кристала.

Поглинання, викликане переходами домішка – зона може бути обчислене по формулі

$$\alpha = \frac{256\pi^2 e^2 \hbar N_i}{3cnm_* E_i} x^{-4\xi(x)},$$

$$\text{де } \xi(x) = \frac{\exp\left[-4x \arctg(x)\right]}{1 - \exp\left[-4x \arctg(x)\right]}, x = \frac{\hbar\omega}{E_i}$$

Оскільки у випадку оптичної іонізації або збудження нейтрального атома домішки перехід відбувається між мілким рівнем і зоною або між основним і збудженим станами атома, то таке поглинання може виникати в кристалах, абсолютні екстремуми зон яких знаходяться як в одній точці, так і в різних точках  $k$ -простору.

### 2.2.4 Краєве поглинання $ZnP_2$

Фізики, які проводили дослідження оптичного краю поглинання на кристалах  $ZnP_2$  в обох модифікаціях наводять результати вивчення поглинання близько до краю фундаментальної смуги тетрагонального і моноклінного  $ZnP_2$  при  $T = 300\text{ K}$

За характером залежності, яка спостерігається (для кристалів тетрагональної модифікації) для коефіцієнта поглинання фотонів було встановлено, що край фундаментальної смуги обумовлений непрямыми між зонними переходами з використанням фотонів решітки, які мають енергію близько 50 меВ.

При цьому була обрахована ширина забороненої зони, рівна  $(2,051 \pm 0,01)\text{eV}$ .

Кристали моноклінної модифікації досліджувались в поляризованому світлі. Отримані експериментальні дані свідчать, на думку авторів, про прямі між зонні переходи без участі фотонів. Ширина зони при  $\vec{E} \parallel \vec{C}$  становить 1,33 еВ, а для  $\vec{E} \perp \vec{C}$  - 1,37 еВ. Характерною для цієї модифікації є наявність при великих значеннях коефіцієнта поглинання ( $\alpha = 3 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) різко вираженого дихроїзму, який досягає значення 0,28 еВ. Також багато вчених проводили дослідження кураєвого поглинання при різній орієнтації електричного вектора поляризованого світла відносно осі  $\vec{C}$  четвертого порядку тетрагонального  $ZnP_2$ .

Наявність пологого зростання коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від  $h\nu$  в області його малих значень ( $2 \cdot 10^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) приводить авторів до висновку, що мінімальний енергетичний бар'єр між зонами обумовлений непрямыми оптичними переходами. Крім того структура, яка спостерігається на кривій залежності  $\alpha = f(h\nu)$  яка складається з чотирьох частин, які мають характерний вигляд сходинок, зв'язується авторами з процесом утворення вільних екситонів при одночасному поглинанні та випромінюванні фотонів решітки, які мають енергії 0,06; 0,08; 0,07; 0,05. Ці дані дозволяють авторам

стверджувати, що непрямі переходи починаються при різних енергіях для різних поляризацій світла. Ширина забороненої зони ( $E_g$ ) приймається рівною 1,85 еВ для  $(\vec{E} \parallel \vec{C})$ , 1,65 еВ для  $(\vec{E} \perp \vec{C})$  при 300К та 1,90; 1,70 еВ для відповідних поляризацій при 77К. при збільшенні  $\alpha$  до  $10^2 \text{ см}^{-1}$  на кривих поглинання в обох спостерігається відхилення від лінійної залежності  $\alpha^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g)$ , яке зв'язується з початком прямих переходів. Поглинання, зв'язане з прямими переходами, не поляризоване. Варто звернути увагу і на те, що автори багатьох праць для дослідження використовували кристали, одержані хімічних газотранспортних реакцій з використанням в якості транспортера йод. Як відмічали самі автори, спеціальне легіювання йодом призводить до значного збільшення фону поглинання. Це викликане можливістю розчинення йоду в решітці  $\text{ZnP}_2$  та зниженням якості монокристалів.

Дослідження кураєвого поглинання кристалів тетрагональної модифікації, вирощених методом сублімації при  $T=4.2 \text{ K}$ , вказали на наявність ділянки повільного росту коефіцієнта поглинання від 0 до  $23 \text{ см}^{-1}$ , але ця область знаходиться в більш короткохвильовому інтервалі енергій. Енергія утворення вільного екситону оцінюється згідно порогу поглинання та приймається рівною  $(2.210 \pm 0.002) \text{ eV}$ . Приймаючи енергію зв'язку вільного екситону  $10 \text{ MeV}$ , вчені обраховують ширину забороненої зони, яка рівна при  $4,2 \text{ K}$   $2.22 \text{ eV}$  та  $(2.14 \pm 0.01) \text{ eV}$  при 300К. Вони проводили дослідження на досить досконалих кристалах, оскільки на них спостерігається інтенсивне випромінювання при  $T=4,2 \text{ K}$ , яке збуджується ртутною лампою.

Багато фізиків, аналізуючи дані кураєвого поглинання, внутрішнього фотоефекту і відбивання, пропонують наступну модель зонної структури  $\text{ZnP}_2$  тетрагональної модифікації: валентна зона в точці абсолютного екстремуму складається з трьох підзон  $V_1, V_2$  та  $V_3$ . Зона провідності – з

$C_1, C_2$  та  $C_3$ ; непрямі переходи здійснюються між зонами при  $(\vec{E} \perp \vec{C})$  та  $V_1 \rightarrow C_1$  при поляризації  $\vec{E} \parallel \vec{C}$ .

Прямі переходи здійснюються із зон  $V_1, V_2$  та  $V_3$  в зону провідності  $C_2$ , яка розміщена в тій же точці зони Бриллюена, що і  $V_1, V_2$  та  $V_3$ . (малюнок 7)

Результати дослідження кураєвого поглинання вказують на значний розкид в значеннях ширини забороненої зони ( $E_g$ ) для  $ZnP_2$ . Одним з факторів такого розходження значень  $E_g$  є різна степінь чистоти кристалів, які використовуються для досліджень. Багато робіт присвячено також дослідженням довгохвильового краю оптичного та інфрачервоного поглинання кристалів  $ZnP_2$  моноклінної модифікації. Автори цих робіт встановили, що складна структура спектрів пов'язана з наявністю нееквівалентних положень атомів фосфору. Тонка структура ліній, яка спостерігається в області 1.47 - 1.50 eV (А) 1,52 — 1,55 eV (В) обумовлена екситонно-примісними комплексами локалізованими на ізоелектронних парних центрах, якими є азот, який заміщає атоми фосфору. Цей висновок вчені роблять з того, що зменшення концентрації азоту в ампулах під час вирощування кристалів призводить до значного зменшення інтенсивності А-спектра аж до його зникнення.

За даними досліджень вчені обраховують ширину забороненої зони моноклінного  $ZnP_2$ , яка є рівною 1,50 eV при  $T=239$  К. (одержані дані суперечать раніше одержаним). Досліджуючи спектри ІЧ-поглинання та комбінаційного розсіювання світла. Вчені роблять висновок, що частоти, які лежать в області  $400 - 500 \text{ см}^{-1}$  відносяться до коливань Р-Р та Zn-Р зв'язків, а спектральному інтервалу  $700 - 1000 \text{ см}^{-1}$  можуть відповідати коливання Р - О зв'язків як припускають вчені, кисень може проникати в кристали внаслідок наявності остаточної атмосфери в ампулі під час їх вирощування.

Під час дослідження двохфотонного поглинання встановлено, що в тетрагональному  $ZnP_2$  мають місце прямі переходи з енергією, не більшою 2,34 eV при  $T=293$  К. Крім цього автори встановили наявність в

тетрагональному  $ZnP_2$  анізотопію двохелектронного поглинання. З цього випливає, що, якщо помістити плоскопаралельну пластинку дифосфіду цинку в резонатор рубінового та неодимового лазерів з пасивними модуляторами добротності, то це приведе до збільшення довжини імпульсів генерації. Збільшення імпульсу нелінійно поглинаючими елементами відбувається в результаті утворення негативного зворотного зв'язку. Експериментальні дані цієї роботи показують, що імпульс рубінового лазера збільшуються від 20 до 290 н/сек із збереженням форми, для неодимового лазера - від 25 до 150 н/сек.

Вивчення нелінійного поглинання світла не дає можливості кількісно співставити експериментальні результати з даними теорії через відсутність даних про дисперсію показника заломлення та оптичної активності  $\alpha$  —  $ZnP_2$ , які характеризують взаємодію світла з речовиною.

Дисперсію показника заломлення речовини можна пояснити інертністю встановлення електричної поляризації. Яка обраховується значеннями поля. А також просторовою дисперсією речовини.

Вище наведені факти свідчать про перспективність використання дифосфіду цинку тетрагональної модифікації в якості матеріалу нелінійної оптики.

### **3. Практична частина**

#### **3.1 Загальні відомості про спектрограф ДФС-8**

Для виконання практичної частини використовувався:

- спектрограф ДФС-8



- азотний кріостат



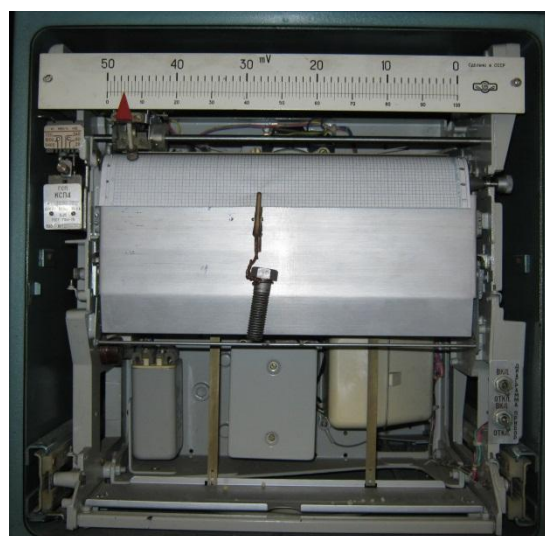
- компаратор Р3003 призначений для стабілізації напруги після подільника



- джерело постійного струму В5-46 - використовується для живлення кварцової лампи



- самозаписуючий потенціометр КСП-4 використовується для фіксування кількості фотонів світла, які пропускає рідкий кристал



- форвакуумний насос





Спектрограф ДФС-8 з плоскою дифракційною решіткою застосовується для фотографування спектру ділянками по  $1000\text{\AA}$  на пластинці  $13\times 18\text{см}$  в діапазоні спектру  $2000 - 10000\text{ \AA}$ . Прилад випускається у трьох варіантах: з решіткою 600, 1200 та 1800 штрихів на  $1\text{мм}$ .

Прилад побудовано за автоколімаційним принципом. Його оптична схема показана на рис. 7

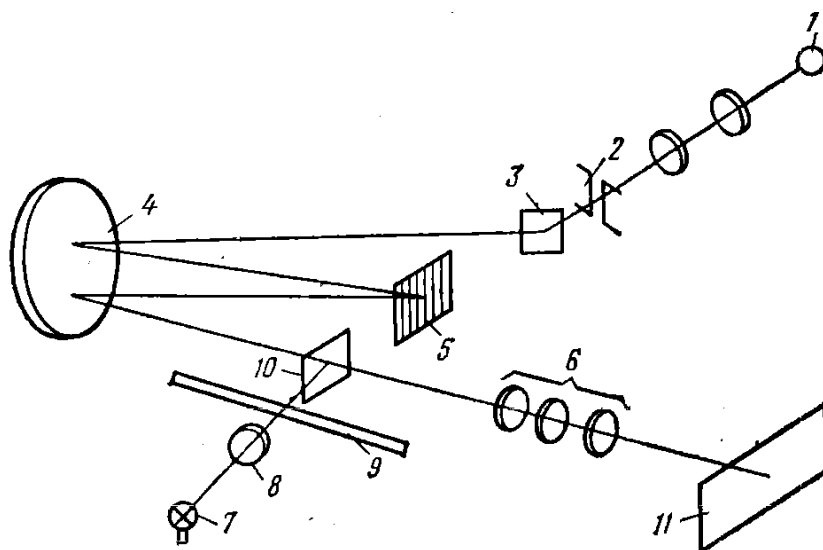


Рис.7 Оптична схема спектрографа ДФС-8

- 1 - джерело світла; 2 - вхідна щілина; 3 - поворотне дзеркало; 4 - дзеркальний об'єктив; 5 - решітка; 6 - об'єктив, що проектує шкалу на площину пластинки 11; 7 - лампочка для освітлення шкали; 8 - освітлювальна лінза; 9 - шкала довжин хвиль; 10 - поворотне дзеркало; 11 - фокальна поверхня.

#### Основні характеристики приладу

Фокусна відстань дзеркального об'єктива –  $2650\text{мм}$

Світловий діаметр –  $264\text{мм}$

Відносний отвір приладу –  $1:33$

Для перенесення різних ділянок спектру в центр пластинки решітка повертається навколо вертикальної осі. Освітлювальна система – трьох лінзова.

На масивній литій станині 1 закріплені на одному кінці сферичне дзеркало та вузол шкали довжин хвиль, на другому – касетна частина 4, 5, механізм вхідної щілини 3. Ближче до касетної частини в спеціальній оправі встановлюється дифракційна решітка.

### **3.2 Установка і юстировка джерела світла і освітлювальних систем для спектрографа ДФС-8**

Юстировка джерела світла і освітлювальної системи полягає в правильному розміщенні джерела світла і освітлювальних лінз на рейці приладу. Для цього необхідно, по-перше, так розмістити освітлювальну систему, щоб вісь коліматора спектрографа була продовженням осі освітлювальної системи. По-друге, потрібно вірно розмістити освітлювальні лінзи на рейці приладу.

#### *Установка джерела світла*

Перш за все необхідно перевірити, чи є вісь, задана розміщенням рейки, продовженням осі спектрографа. Для цього штатив з електродами і показчик висоти для електродів розміщують ближче до щілини спектрографа. Встановлюють спіраль лампи точно навпроти центра перехрестя, що знаходиться на кришці вхідної щілини. Потім відсовують штатив на протилежний кінець рейки і включають лампу. Далі потрібно широко відкрити щілину спектрографа і розглянути зображення світної області на діючому отворі приладу через вікно касетної частини.

Якщо світна область на об'єктиві камери розміщена вірно і не зміщується в сторони при установці джерела на різних відстанях від щілини, то це означає, що вісь рейки є продовженням осі коліматора спектрографа, і штатив з лампочкою можна встановити на розраховану відстань від щілини.

Якщо світна область на об'єктиві камери зміщується в сторону при установці штативу на різних ділянках рейки, то це означає, що вісь рейки розміщена під кутом до осі коліматора. В цьому випадку потрібно встановити штатив з електродами на розраховану відстань від щілини і, маніпулюючи гвинтами лампотримача, перевести зображення джерела, що спостерігається на об'єктиві камери, у вірне положення. Така установка буде вірною лише для даного положення штатива з лампочкою.

## *Установка освітлювальних лінз*

### **а) Однолінзове освітлення**

При однолінзовому освітленні щілини спектрографа лінза ставиться на рейці на такій відстані, яка відповідає чіткому зображенню джерела в площині щілини або рівномірно розмитому кружку в площині щілини. Джерело світла в другому випадку розміщують на такій відстані від лінзи, щоб на об'єктиві коліматора було видно чітке зображення джерела. Спостерігаючи з боку касетної частини, контролюють вірне заповнення діючого отвору спектрального приладу. Об'єктив коліматора повинен бути рівномірно заповнений світлом, або зображення джерела повинно знаходитись в центрі об'єктиву коліматора при розмитій світній області в площині щілини.

### **б) Трьохлінзове освітлення**

Розглянемо два випадки юстировки таких систем:

- 1) оптична вісь, задана рейкою, є продовженням оптичної осі коліматора;
- 2) оптична вісь, задана рейкою, не є продовженням оптичної осі коліматора.

В першому випадку установка лінз здійснюється за принципом зменшеного і збільшеного зображення світної плями джерела світла.

Штатив з лампочкою, виставлений на перехресті кришки щілини, встановлюють на розраховану відстань від щілини і закріплюють на рейці. Першу лінзу  $L_1$ , яка повинна знаходитись найближче до джерела світла, переміщують у напрямку до щілини з метою одержання зменшеного зображення джерела світла на кришці щілини. Це зображення переводять до центру перехрестя за допомогою гвинтів, що є в оправі. Лінзу переміщують в горизонтальному напрямку перпендикулярно до рейки і в вертикальному напрямку шляхом зміни положення штиря з лінзою врейтері. Потім лінзу віддаляють від щілини до одержання збільшеного зображення. Зображення (джерела знову переводять в центр перехрестя, але тепер уже за допомогою

механізмів штативу для лампочки. Лінзу  $L_1$  знову переміщують в положення зменшеного зображення і зміщенням лінзи в рейтері і оправі знову встановлюють зображення в центрі перехрестя. Нарешті, лінзу необхідно встановити на розраховану відстань від щілини.

Другу лінзу  $L_2$  освітлювальної системи потрібно встановити на оптичну вісь таким чином як і першу. Всі операції встановлення необхідно здійснити переміщенням лінзи в рейтері і оправі, а переміщення лампочки повинні бути дуже незначними. Потім лінза  $L_2$  встановлюється на розраховану відстань від щілини.

Якщо джерело світла і освітлювальні лінзи встановлені вірно, то при дотриманні відстаней, перша лінза рівномірно освітлена, на лінзі  $L_2$  спостерігається симетричне чітке зображення джерела, а на щілині - рівномірно освітлена область. В діючому отворі приладу з боку фотопомножувача повинно бути видно спіраль лампочки розжарення.

В другому випадку оптична вісь, що задається рейкою, не є продовженням оптичної осі коліматора спектрометра. При цій умові освітлювальну систему встановлюють в тій же послідовності, що і в першому випадку, але вірність установки кожного елементу системи перевіряють візуально, спостерігаючи з боку фотопомножувача зображення джерела в діючому отворі.

Якщо освітлення після виконання юстировки системи одержиться не досить добрим, необхідно повторити всі операції, починаючи з установки електродів.

#### *Установка освітлювальних систем для автоколімаційних схем*

При роботі з автоколімаційною схемою спектрального приладу ДФС-8 контроль положення освітлювальних лінз здійснюється за положенням світлового зайчика відносно перехрестя, нанесеного із зворотного боку обертового дзеркала освітлювальної системи. Перш за все, центр перехрестя обертового дзеркала встановлюється на одній горизонтальній прямій з центром перехрестя кришки щілини за допомогою спеціального вістря,

закріпленого на рейтері. Після цього дзеркало повертається стороною з перехрестям до освітлювальної системи.

Установку лампочки і двох лінз  $L_1$  і  $L_2$  необхідно провести за принципом зменшеного і збільшеного зображення, спостерігаючи зображення джерела відносно перехрестя обертового дзеркала.

Після вірної установки лінз  $L_1$  і  $L_2$  відносно перехрестя дзеркала останнє встановлюється навпроти щілини під кутом  $45^\circ$  до падаючого на нього променя світла і таким чином освітлюється щілина приладу. Далі спостерігається заповнення об'єктива камери з боку фотопомножувача: світна область на об'єктиві повинна бути рівномірною і розміщеною симетрично відносно діючого отвору приладу. Якщо вона зсунута в горизонтальному напрямку, то це положення зміниться переміщенням рейтера з дзеркалом і розворотом дзеркала в рейтері.

Якщо світна область зсунута у вертикальному напрямку, то це положення виправляється нахилом оправи дзеркала відносно тримача за допомогою двох штифтів. При цьому світна область на вхідній щілині приладу повинна розміщуватись також симетрично відносно ножів щілини.

Якщо при юстіровці освітлювальної системи виявиться, що після декількох операцій з дзеркалом не вдалося добитися симетричного заповнення діючого отвору приладу світлом, то необхідно ще раз більш ретельно проробити всі операції установки лампочки і лінз.

Якщо після всіх проведених операцій юстівка освітлювальної системи вірна, то на другій лінзі будемо мати чітке і симетричне зображення джерела світла, а на дзеркалі буде спостерігатись симетрична овальна світна область, щілина при цьому виявиться рівномірно освітленою.

Молекулярний аналіз за допомогою спектрів поглинання базується, на використанні законів поглинання світла. Формальний вираз цих законів однаковий для випромінювання будь-яких частот, від інфрачервоних до ультрафіолетових.

Для монохроматичного випромінювання справедливе співвідношення:

$$\ln \frac{I_0}{I} = -kd$$

де  $I_0$  - світловий потік, що вступив в досліджуваний шар;

$I$  - світловий потік, що покидає досліджуваний шар;

$d$  - товщина шару;

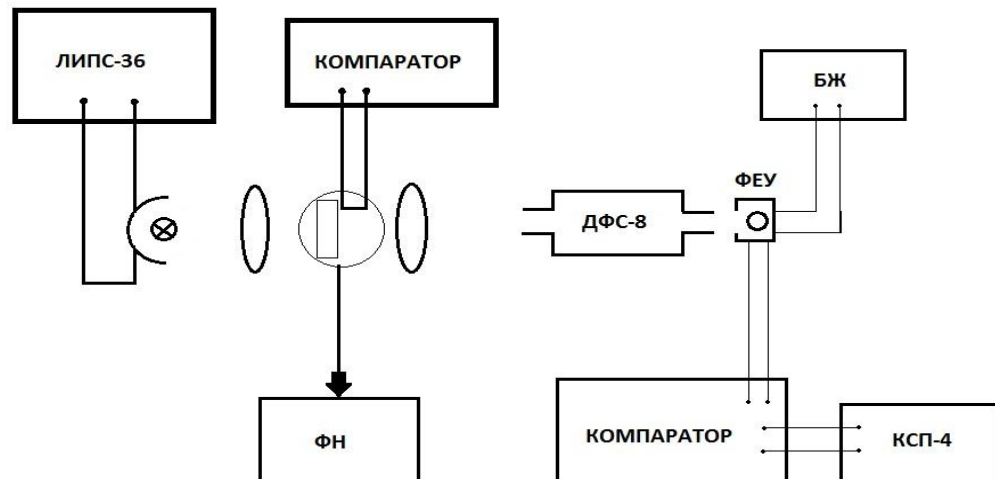
$k$  - показник поглинання.

При використанні десяткового логарифму ця формула набуває вигляду:

$$kd = 2,3 * \ln \frac{I_0}{I}; k = \frac{2,3}{d} * \ln \frac{I_0}{I}; d = 0,5 \text{ мм}$$

в експоненціальній формі можна записати:

$$I = I_0 * 10^{\frac{kd}{2,3}}$$



**Рис. 12. Блок-схема для дослідження спектральної залежності  $k$ .**

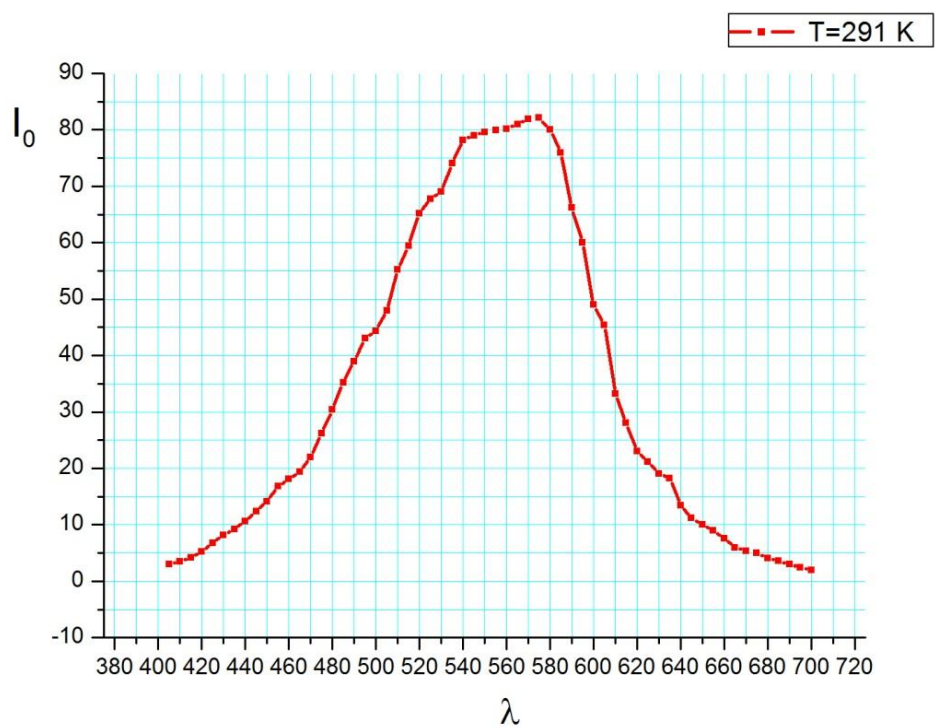
Спочатку знімається спектр за відсутності напівпровідника і записується залежність  $I_0$  від  $\lambda$ , за допомогою спеціального пристрою робляться відмітки через 100 нм. Потім закріплюється зразок на тримачі і знімається спектр поглинання напівпровідника. Записується за допомогою самозаписуючого потенціометра КСП-4 залежність  $I(\lambda)$ .

Виміри повторюють при температурі 100 К, визначають показник поглинання і будують залежність  $k$  від  $\ln \frac{I_0}{I}$ .

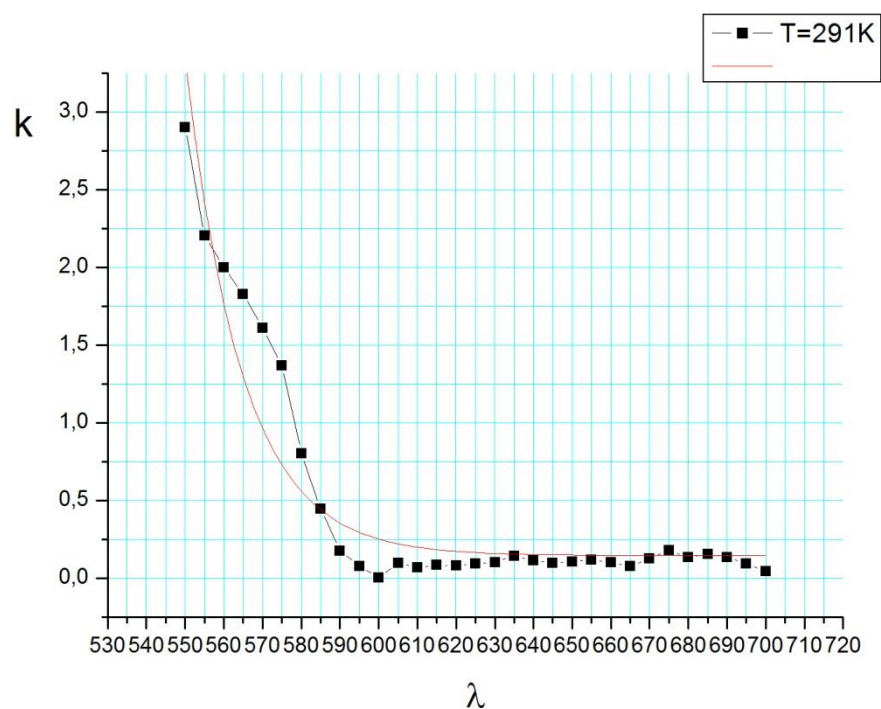
Виходячи зі структури краю поглинання визначають ширину забороненої зони та її температурну залежність.

### 3.3 Дослідження залежності коефіцієнта домішкового поглинання $ZnP_2$ від температури

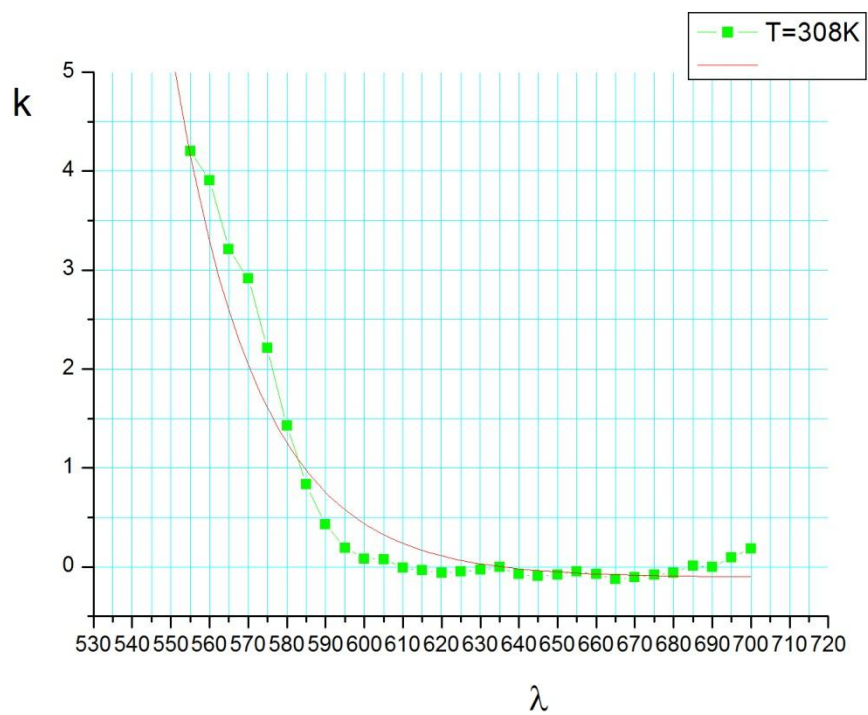
*Спектр кварцової лампи*



***Залежність коефіцієнта домішкового поглинання дифосфіду цинку  
при  $T=291K$***

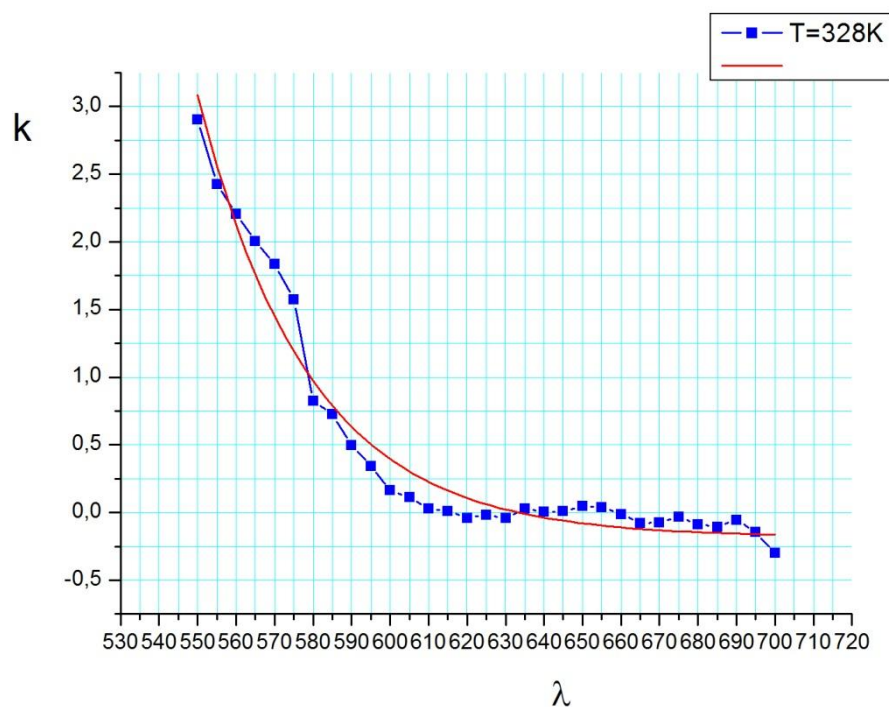


***Залежність коефіцієнта домішкового поглинання дифосфіду цинку при  
 $T=308K$***

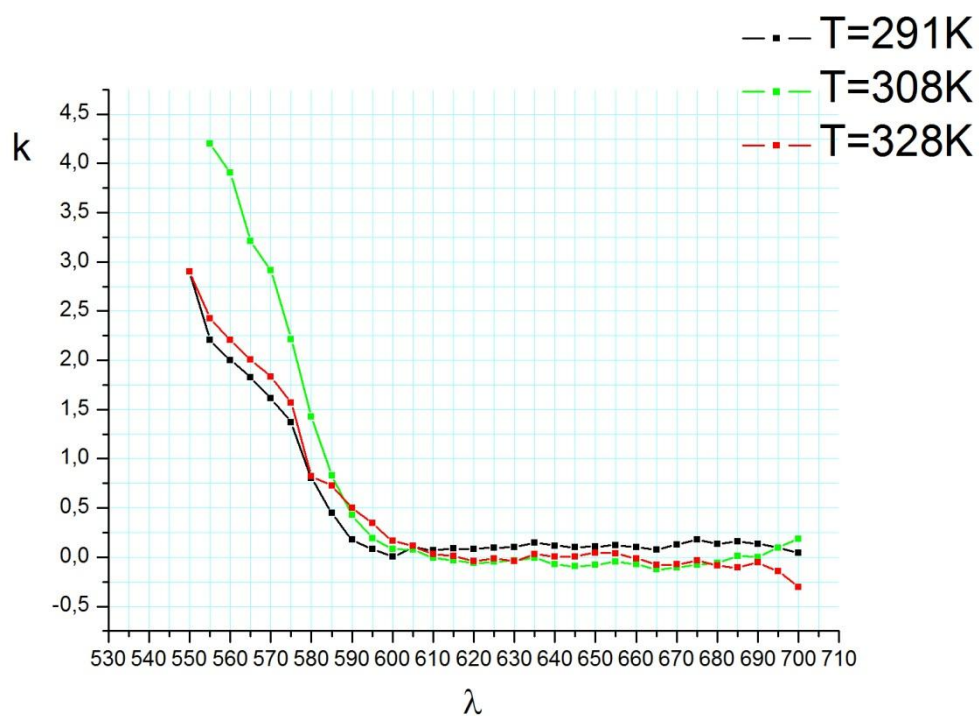




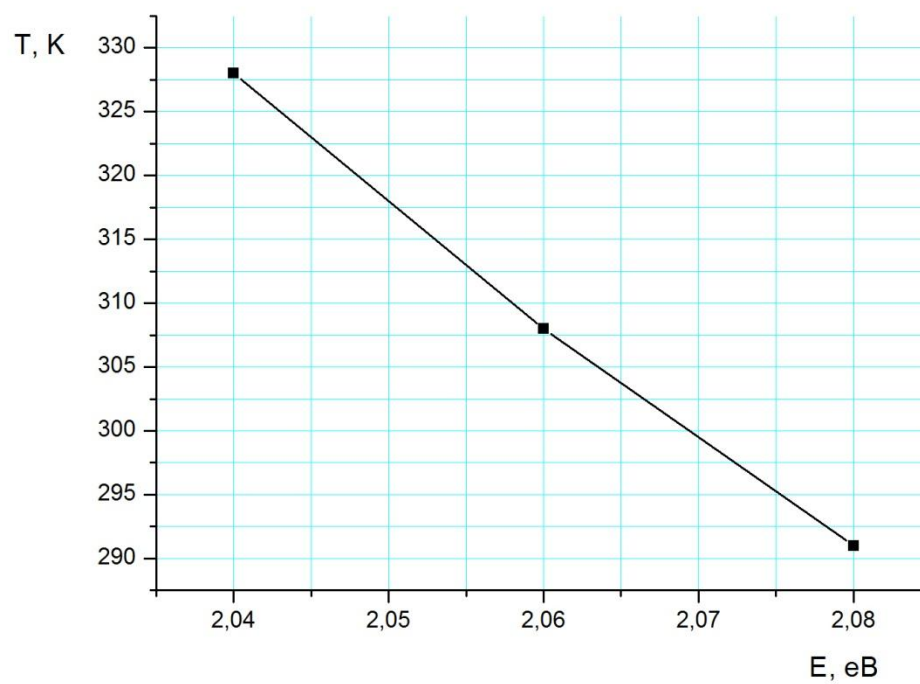
*Залежність коефіцієнта домішкового поглинання дифосфіду цинку  
при  $T=328K$*



*Залежність коефіцієнта домішкового поглинання дифосфіду цинку при  
різних температурах*



*Залежність ширини забороненої зони  $ZnP_2$  від температури*



## Висновки

При написанні даної дипломної роботи, я ознайомився із загальними відомостями, що стосуються монокристалів та їх практичного застосування на сьогоднішній день.

Варто відмітити, що великі технологічні потреби в кристалах з'явилися стимулом до дослідження методів вирощування кристалів з наперед заданими хімічними, фізичними та електричними властивостями.

Монокристали не виділяють газів при роботі у вакуумі, не змінюють свою форму і розміри при тривалій роботі (понад десять тисяч годин) при високих температурах, опроміненні та термоциклічних впливах.

Згідно проведених досліджень було встановлено, що спектр кварцової лампи має максимум випромінювання в області 510-600нм, що задовольняє спектру пропускання досліджуваних монокристалів дифосфіду цинку.

При дослідженні залежності коефіцієнта поглинання монокристалів  $ZnP_2$  від довжини хвилі спостерігається:

- а) в області 700-600нм незначне зростання коефіцієнта поглинання;
- б) в області 600-550нм спостерігається різке зростання коефіцієнта поглинання;
- в) після 550нм – коефіцієнт поглинання практично прямує до  $+\infty$ .

При зміні температури монокристалу  $ZnP_2$  спостерігається зміщення залежності коефіцієнта поглинання в область коротких хвиль.

Дослідження залежності ширини забороненої зони  $ZnP_2$  від температури вказує на зменшення ширини забороненої зони з 2,08-2,04еВ в області температур 290-330К.

### **Список використаної літератури:**

1. Бонч-Бруевич В.Л. Физикаполупроводников – М.: Наука, 1987.
2. Киреев П.С. Физикаполупроводников – М.: Высшая школа, 1975.
3. Магден И.Н. Физикаполупроводниковыхматериалов – М.: Знание, 1976.
4. Милис А.П. Примеси в полупроводниках – М.: Мир, 1977.
5. Оптическиепроцессы в полупроводниках. Под ред. Ш.И. Алферова, В.С. Вавилова – М.: Мир, 1973.
6. Оптическиесвойстваполупроводников (Сборник статей. Отв. ред. акад. Н.Г. Басов ) – М.: Наука, 1974.
7. Ростполупроводниковыхкристал лов – Новосибирск: Наука, 1984.
8. Смит Р.А. Полупроводники – М.: Мир, 1982.
9. Уиллардсон Р. Оптическиесвойстваполупроводников – М.: Мир, 1970.
10. Уханов Ю.И. Оптическиесвойстваполупроводников – М.: Наука, 1977.